

PAT-NO: JP405254906A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05254906 A  
TITLE: ARTIFICIAL STONE COMPOSITION  
PUBN-DATE: October 5, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAGUCHI, SUSUMU  
TAKABE, TAKAHIRO  
ITO, TOKUJI  
KOBAYASHI, NAOKI  
MORITA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

LION CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04089376

APPL-DATE: March 13, 1992

INT-CL (IPC): C04B028/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve surface gloss, chemical resistance, water resistance and weatherability by compounding a hydraulic inorg. material, siliceous admixture, acrylic water dispersible resin, fine aggregate and pigments at prescribed compounding ratios.

CONSTITUTION: Unsatd. monomers, such as methacrylic acid, are copolymerized at 0.1 to 5wt.% to obtain the hydraulic inorg. material (e.g.: silica cement)

(a). The siliceous admixture (b) which is small-grain-size fly ashes of 1 to 20 $\mu$ m average particle sizes is then obtd. by selection from fly ashes, etc.  
The acrylic water dispersible resin (c) which is superfine particle resin having 50 to 2000nm average particle sizes is obtd. by subjecting an acrylic monomer to an emulsion polymn. and adjusting the unsatd. monomer having a core and shell type differently layered structure and constituting a core part and shell part to a desired weight ratio. The fine aggregate (d), such as silica sand, and the pigments (e), such as inorg. pigments, are so disposed that the compounding ratios a/b/c/d/ e attain 10 to 50/1 to 50/1 to 30/0 to 70/0 to 50 by weight, by which the artificial stone compsn. is produced.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

**(54) ARTIFICIAL STONE COMPOSITION**

- (11) 5-254906 (A) (43) 5.10.1993 (15) JP  
 (21) Appl. No. 4-89376 (22) 13.3.1992  
 (71) LION CORP (72) SUSUMU YAMAGUCHI(4)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C04B28/02/(C04B28/02, C04B14/04, C04B24/26, C04B14/02)

**PURPOSE:** To improve surface gloss, chemical resistance, water resistance and weatherability by compounding a hydraulic inorg. material, siliceous admixture, acrylic water dispersible resin, fine aggregate and pigments at prescribed compounding ratios.

**CONSTITUTION:** Unsaturated monomers, such as methacrylic acid, are copolymerized at 0.1 to 5wt.% to obtain the hydraulic inorg. material (e.g.: silica cement) (a). The siliceous admixture (b) which is small-grain-size fly ashes of 1 to 20 $\mu$ m average particle sizes is then obtained by selection from fly ashes, etc. The acrylic water dispersible resin (c) which is superfine particle resin having 50 to 2000nm average particle sizes is obtained by subjecting an acrylic monomer to an emulsion polymerization and adjusting the unsaturated monomer having a core and shell type differently layered structure and constituting a core part and shell part to a desired weight ratio. The fine aggregate (d), such as silica sand, and the pigments (e), such as inorg. pigments, are so disposed that the compounding ratios a/b/c/d/e attain 10 to 50/1 to 50/1 to 30/0 to 70/0 to 50 by weight, by which the artificial stone composition is produced.

**(54) GROUT MATERIAL FOR PREVENTING FREEZING DAMAGE**

- (11) 5-254908 (A) (43) 5.10.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-53733 (22) 12.3.1992  
 (71) MITSUBISHI MATERIALS CORP(1) (72) YOSHIO TANAKA(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C04B28/02, C04B14/06, C04B22/08, C04B22/10, C04B22/14, C04B24/06, C04B24/26

**PURPOSE:** To provide the grout material (cement milk) for preventing freezing damage which can impart freezing damage resistance to open grain-size asphalt concrete by devising the cement milk to be grouted into the gap parts of this asphalt concrete.

**CONSTITUTION:** This grout material for preventing freezing damage is prepared by adding 10 to 15wt.% one or  $\geq 2$  kinds of oxycarboxylic acid or its salt, sodium carbonate, sodium aluminate, sodium sulfate and a synthetic resin emulsion stock as a setting adjusting agent to a quick setting component consisting of anhydrous gypsum and calcium aluminate, cement and silica sand powder and kneading the mixture with water.

**(54) PRODUCTION OF ENAMEL CONCRETE**

- (11) 5-254909 (A) (43) 5.10.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-58130 (22) 16.3.1992  
 (71) SUMITOMO CEMENT CO LTD (72) MASAO SATO(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C04B28/08, C04B41/65/(C04B28/08, C04B22/06, C04B22/08, C04B22/16)

**PURPOSE:** To improve smoothness, beauty and durability by kneading blast furnace water granulated slag powder, 1 kinds of compounds selected from alkali phosphate, etc., aggregate, etc., then molding, drying and calcining the mixture.

**CONSTITUTION:** The blast furnace water granulated slag byproduct at the time of pig iron production is pulverized to obtain the blast furnace water granulated slag powder (A) having 2000 to 15000cm<sup>2</sup>/g specific surface area. One or more kinds of the compounds (B) are then obtained by selection from the alkali phosphate, such as sodium tripolyphosphate, alkali silicate, such as sodium silicate, alkali metal hydroxide, such as NaOH and alkaline earth metal oxide, such as MgO. A reaction cured body (C) is obtained by kneading 100 pts.wt. component A, 0.1 to 100 pts.wt. component B, the aggregate, such as artificial lightweight aggregate, and water, molding the mixture and steam aging the molding for 3 to 48 hours at 30 to 100°C, then drying the molding for 0.5 to 4 hours at 80 to 300°C. After the component C is glazed, the component is calcined for 5 to 60 minutes at 650 to 1000°C, by which the enamel concrete is produced.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254906

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	機別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 28/02				
// (C 0 4 B 28/02				
14: 04	Z	2102-4G		
24: 26	D	2102-4G		
14: 02	Z	2102-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-89376

(22)出願日 平成4年(1992)3月13日

(71)出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72)発明者 山口 進

千葉県船橋市業円台1丁目21番1-402号

(72)発明者 高部 隆浩

千葉県船橋市松が丘4丁目6番5号

(72)発明者 伊藤 篤司

千葉県習志野市谷津6丁目16番11号 ライ  
オン株式会社寮内

(72)発明者 小林 直樹

東京都大田区仲六郷1丁目6番23-303号

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 人工石材組成物

(57)【要約】

【構成】 (a)水硬性無機材料、(b)シリカ質混和材、(c)アクリル系水分散性樹脂、(d)細骨材及び(e)顔料からなり、しかもその配合比が(a)/(b)/(c)/(d)/(e)=10~50/1~50/1~30/0~70/0~50(重量比)である石材組成物。

【効果】 アクリル系水分散性樹脂が水硬性無機材料及びシリカ質混和材の分散性を向上し、しかもアクリル系水分散性樹脂が本発明組成物から得られる硬化体の表面を緻密に平滑にするので、本発明組成物によると、表面光沢に優れ、もちろん耐薬品性、耐水性、耐候性に優れた硬化体得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水硬性無機材料、(b) シリカ質混和材、(c) アクリル系水分散性樹脂、(d) 細骨材及び(e) 顔料からなり、しかもその配合比が(a)/(b)/(c)/(d)/(e)=10~50/1~50/1~30/0~70/0~50(重量比)であることを特徴とする人工石材組成物。

【請求項2】 前記アクリル系水分散性樹脂がアクリル単量体の乳化重合によって得られた平均粒子径50~2000nmの超微粒子状樹脂である請求項1記載の人工石材組成物。

【請求項3】 前記シリカ質混和材が平均粒子径1~20μmの小粒径フライアッシュである請求項1又は2に記載の人工石材組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、土木・建築分野の外装材・床材・壁材として利用することができる、光沢性、耐水性、耐薬品性に優れた石材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】セメント系硬化体の強度、耐水性等の諸物性を向上させるために、フライアッシュ、高炉スラッグ、シリカフェーム等のシリカ物質をセメント用混和材として用いることはよく知られており、このようなシリカ物質を含有するセメント組成物に関しては、数多くの提案がなされている。例えば、セメント/分級フライアッシュ/シリカフェーム/減水剤混合物からなる水密性コンクリート用セメント組成物(特開平4-2642号公報)、セメント/分級フライアッシュ/高炉スラッグ混合物からなるコンクリート用複合結合材料(特開平4-2644号公報)、セメント/分級フライアッシュ/細骨材混合物からなるフライアッシュモルタル(特開平3-126652号公報)、セメント/有機繊維/分級フライアッシュ/軽量細骨材混合物からなるセメント組成物(特開平3-295843号公報)、セメント/II型無水石膏/ボゾラン物質混合物からなるセメント組成物(特開平3-40947号公報)などがある。

【0003】更に、セメント/石灰系膨張材/メラミンホルムアルデヒド縮合物のスルホン化変性樹脂(減水剤)/フライアッシュ/保水剤/砂配合物からなるセメント系セルフレベリング床材(特開昭56-84358号公報)、II型無水石膏/ポルトランドセメント/フライアッシュ混合物からなる石膏系流し延べ床材用組成物(特開昭61-266340号公報)なども提案されている。

【0004】また、セメント系硬化体のひび割れ防止、耐水性、耐摩耗性、耐薬品性、中性化防止など、耐久性の向上のために、ポリマーラテックスを添加剤として用いる方法が知られている(特開昭53-84024号公報)。ただ、この方法によると、硬化体の諸物性の一応

の向上は図れるものの、耐水抑制、中性化抑制等の点で効力が不充分であり、本発明者らの一人も先に、コア・シェル型異層化構造を有し、コア部とシェル部を構成する不飽和単量体の重量比が、90/10~10/90であるアクリル酸アルキル系共重合体微粒子からなるポリマーラテックスを必須成分とするセメントモルタル及び/又はコンクリート用配合剤(特開平3-205333号公報)や、不飽和スルホン酸/不飽和カルボン酸(塩)共重合体ラテックスを必須成分とするセメントモルタル及び/又はコンクリート用配合剤(特開平3-257047号公報)を提案した。

【0005】更に、セメント系硬化体中、特に石材を対象としたものには、フライアッシュに溶融促進剤(炭酸ナトリウム、酸化カルシウム)と硬化剤(セメント)、又はフライアッシュとポルトランドセメントを混合し、1250~1300℃又は1400~1500℃に加熱して流動性溶融体とした後、徐冷して石材を造成する方法(特開平2-116653号、特開平2-271957号各公報)などが提案されている。また、フライアッシュと少量の有機バインダーに少量の発泡剤(過酸化水素水)を添加した後、混練し成形焼成するフライアッシュ成形体の軽量化方法が提案されている(特開平2-59479号公報)。

【0006】ところが、前記したようなセメント系組成物から得られる硬化体には、表面が粗いため光沢が悪いという問題点があり、特に石材の場合にはこの点が重要となる。

【0007】この点に関連して、セメントペースト中に適量の混和材を添加し、充分に攪拌してから型枠中に流し込み、それを真空脱気処理し、更に低温養生を行なうことによって、機械的特性の高いセメント硬化物、ガラスのような表面状態を持つセメント硬化物及びタイルのような光沢と緻密さをもった硬化物が得られるという報告がある(小島ら:「平滑な光沢表面をもつセメント硬化物の作製」第45回セメント技術大会講演集1991、p134~137)。また、前記特開平2-59479号公報では、焼成前の成形品の表面に釉薬、ガラス粉末その他セラミックス素材を付着させ、焼成によって表面をガラス質で形成させるとか、あるいは焼成完了後プラズマ溶射等によりガラス質又はセラミックによる表面硬化を施すとかいうことが推奨されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ただ、上記のように硬化体の製造工程において、硬化体表面の組織を制御するのではなく、できれば石材組成物の組成によって、表面が緻密で光沢の良い硬化体の得られることが好ましい。

【0009】従って、本発明の目的は、上記のような課題を解決した、即ち、緻密且つ平滑な表面を形成することができ、その結果、光沢に優れ、しかも耐薬品性、耐

水性及び耐候性に優れた石材を形成し得る石材組成物を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、アクリル系水分散性樹脂を配合した特定組成の石材組成物が上記目的に適合することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明によれば、(a)水硬性無機材料、(b)シリカ質混和材、(c)アクリル系水分散性樹脂、(d)細骨材及び(e)顔料からなり、しかもその配合比が(a)/(b)/(c)/(d)/(e)=10~50/1~50/1~30/0~70/0~50(重量比)であることを特徴とする人工石材組成物が提供される。

【0012】本発明の人工石材組成物は、水硬性無機材料とシリカ質混和材を主成分とする特定組成の組成物に、更にアクリル系水分散性樹脂を一定量の範囲で配合したことにより、前記特開平3-205333号及び特開平3-257047号記載の発明では予期されなかった石材硬化体表面の緻密化が達成され、その結果表面光沢に優れ、もちろん耐薬品性、耐水性及び耐候性に優れた石材硬化体を形成し得るものとなる。

【0013】以下、本発明の人工石材組成物について詳しく説明する。本発明で用いる水硬性無機材料とは、ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、シリカセメント、高炉セメント等のセメント類や、半水、2水、6水石膏等の石膏類である。また、本発明組成物中の水硬性無機材料の使用量は、10~50重量%、好ましくは20、0~40、0重量%である。10重量%より少ないと曲げ強度、圧縮強度が弱く、床材、外装材として好ましくない。

【0014】本発明で用いるシリカ質混和材としては、一般にセメント混和材として使用されている公知のシリカ質混和材が任意に選択使用される。例えば、フライアッシュ、アルミスラグ、高炉スラグ、シリカフェーム、ライスハスクアッシュ、火山灰(天然ボゾラン)等が挙げられ、これらの中でもフライアッシュが好ましい。この場合、フライアッシュとしては、フライアッシュ、分級フライアッシュのいずれも使用できるが、水硬性無機材料とフライアッシュとの分散性を向上させ、石材表面を平滑にするという点から、平均粒子径が1~2、0μmの分級フライアッシュを使用することが特に好ましい。(他のシリカ質混和材の場合も、平均粒子径1~20μm程度のものが好ましいことは、同様である。)

【0015】また、本発明の石材組成物で用いるシリカ質混和材の使用量は1~50重量%、好ましくは5~25重量%である。1重量%より少ないと、得られる硬化体表面の緻密化及び平滑性向上の効果が少なくなり、逆に50重量%を越えると、硬化速度が遅くなったり、硬化体の強度が減少したりするという問題が発生する。

【0016】本発明の石材組成物に配合されるアクリル系水分散性樹脂は、(メタ)アクリル酸や、(メタ)アクリル酸エステル等のアクリル系単量体を乳化重合することによって得ることができる。この場合のアクリル系単量体としては、エチレン性二重結合をもつアクリル酸エステル(例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル(例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル)などが挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステル類は1種用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0017】また、水硬性無機材料の分散性を向上させるために、分子内にカルボキシル基とエチレン性二重結合を有する不飽和単量体を共重合させたものがより好ましく使用される。このような分子内にカルボキシル基とエチレン性二重結合を有する不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びこれらのハーフエステル、ハーフアמידないしこれらの塩などが挙げられるが、メタクリル酸を0、1~5重量%共重合させておくことが特に好ましい。

【0018】更に、強度、耐水性を向上させるため1分子中に複数の官能基を有する架橋剤及び/又は反応性不飽和単量体を共重合させることが好ましい。これらの架橋剤及び反応性不飽和単量体としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレン付加体ジ(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、N-メチロールアクリルアミドなどが挙げられるが、前記不飽和単量体に対し0、1~5重量%共重合させて用いることが好ましい。

【0019】更に、本発明のアクリル系水分散性樹脂の性能を損なわない範囲で、アクリル系以外の単量体、例えばスチレンやα-メチルスチレンなどのスチレン類、ブタジエンやイソプレンなどのジエン類、酢酸ビニルやプロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリロニトリルやα-メチルアクリロニトリルなどのニトリル類、スチレンスルホン酸、α-メチルスチレンスルホン酸及びこれらの塩や、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミドブタンスルホン酸、2-アクリルアミドブタン-2-スルホン酸及びこれらの塩や、ビニルスルホン酸及びこれらの塩等のスルホン酸系モノマー等を共重合させることができる。好ましくは、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はこれらの塩である。これらの使用量は、一般には前記反応性単量体を除く単量体合計量に対して、0、1~40、0重量%である。

【0020】本発明で最も好ましく使用されるアクリル系水分散性樹脂は、コア・シェル型異層化構造を有し、コア部とシェル部を構成する不飽和単量体の重量比が35\*

\* /65~90/10であるポリマー微粒子からなり、且つコア部の不飽和単量体の重量組成が

アルキル基の炭素数が1~8である アクリル酸アルキルエステル	55~100重量%
アルキル基の炭素数が1~4である メタクリル酸アルキルエステル	0~45重量%
エチレン性不飽和カルボン酸ないしその塩 架橋剤	0~10重量% 0~5重量%
であって、シェル部の不飽和単量体の重量組成が アルキル基の炭素数が1~8である アクリル酸アルキルエステル	5~49.9重量%

アルキル基の炭素数が1~4である メタクリル酸アルキルエステル	45~90重量%
エチレン性不飽和カルボン酸ないしその塩 架橋剤	0.1~10重量% 0~5重量%

を必須成分としたものである。

【0021】コア部に主として使用される不飽和単量体は、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルであり、特に好ましくはアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが用いられる。シェル部に主として使用される不飽和単量体は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルであり、特に好ましくはメタクリル酸メチルが用いられる。

【0022】また、コア部及びシェル部には、セメントの分散性を向上するために、分子内にカルボキシル基とエチレン性二重結合を有する不飽和単量体を共重合させたものがより好ましく使用される。このような分子内にカルボキシル基とエチレン性二重結合を有する不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びこれらのハーフエステル、ハーフアミドないしこれらの塩などが挙げられる。これらの不飽和単量体は、上記コア部又はシェル部の不飽和単量体に対し0.1~5重量%共重合させておくことが好ましいが、メタクリル酸をコア部には用いず、上記シェル部の不飽和単量体に対し0.1~5重量%共重合させておくことが特に好ましい。

【0023】更にコア部及びシェル部には、強度、耐水性を向上させるため、1分子中に複数の官能基を有する架橋剤を共重合させることが好ましい。これらの架橋剤としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレン付加体ジ(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、N-メチロールアクリルアミドなどが挙げられるが、トリメチロールプロパントリアクリレートをコア部及び/又はシェ

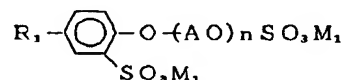
ル部の不飽和単量体に対し0.1~5重量%共重合させて用いることが好ましい。

【0024】本発明で用いるアクリル系水分散性樹脂の乳化重合用乳化剤としては、下記のアニオン性及びノニオン性のものが用いられる。

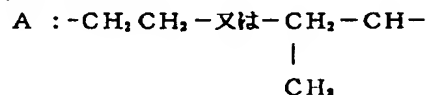
【0025】〔アニオン性乳化剤の代表例〕

(1) ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルサルホネート・サルフェート塩

〔化1〕



$R_1$ :  $\text{C}_6\text{H}_5$  のアルキル基



$n$ : 0~100好ましくは5~40

$M_1$ : 1価又は2価の陽イオン

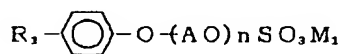
(2) ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルサルフェート塩

〔化2〕  $R_1 - \text{O} - (\text{AO})_n - \text{SO}_3\text{M}_1$

(式中、 $R_1$ 、 $A$ 、 $n$ 及び $M_1$ は前記と同じ)

(3) ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルサルフェート塩

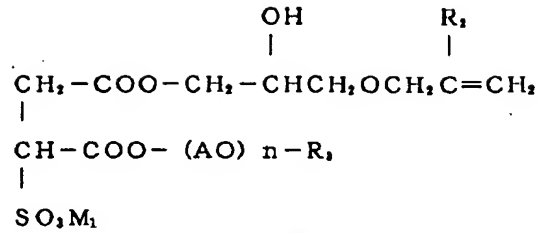
〔化3〕



(式中、 $R_1$ 、 $A$ 、 $n$ 及び $M_1$ は前記と同じ)

〔化4〕

(4)

 $\text{M}_1, \text{A}, n$  : 前記と同じ

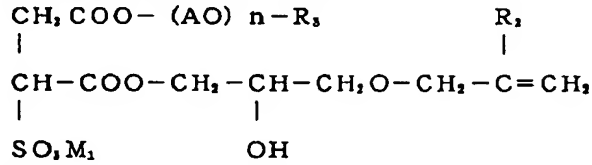
\*ル基

 $\text{R}_2$  : 水素原子又はメチル基

若しくはアルケニル基を有するフェニル基、脂肪酸残基

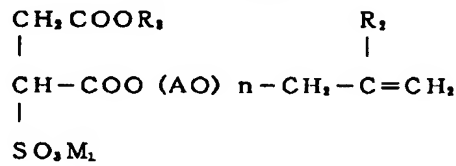
 $\text{R}_3$  :  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のアルキル基、アルケニル基又はアルキ\*10 【化5】

(5)

(式中、 $\text{M}_1, \text{A}, n, \text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は前記と同じ)

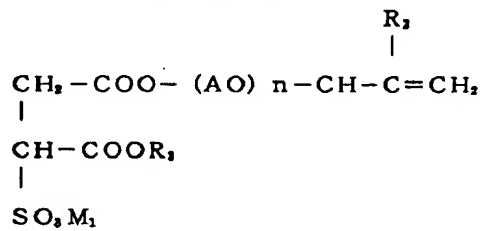
※ ※ 【化6】

(6)

(式中、 $\text{M}_1, \text{A}, n, \text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は前記と同じ)

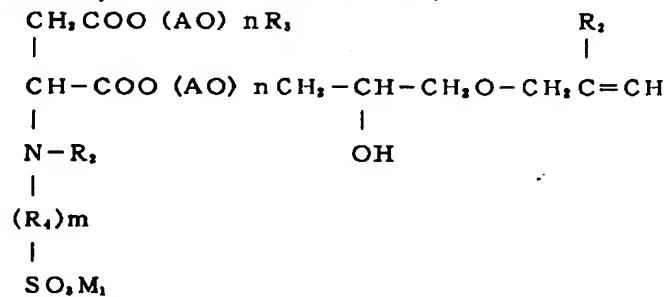
★ ★ 【化7】

(7)

(式中、 $\text{M}_1, \text{A}, n, \text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は前記と同じ)

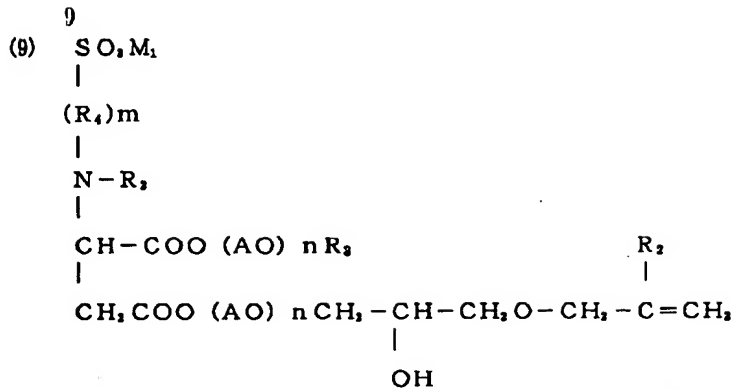
☆30☆ 【化8】

(8)

(式中、 $\text{M}_1, \text{A}, n, \text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は前記と同じ40  $\text{R}_4$  :  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  又はフェニレン基) $m : 0, 1$ 

【化9】

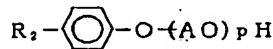




(M<sub>1</sub>, A, n, m, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は前記と同じ)

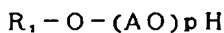
【0026】〔ノニオン性乳化剤の代表例〕

【化10】(10) ポリオキシアルキレンアルキルアリー  
ルエーテル



(式中、pは0~100好ましくは5~70、R<sub>1</sub>, Aは前記と同  
じ)

【化11】(11) ポリオキシアルキレンアルキルエー  
テル



(式中、R<sub>1</sub>, A及びpは前記と同じ)

【0027】これらアニオン性乳化剤及びノニオン性乳  
化剤は、それぞれ単独若しくは2種以上併用すること  
ができるが、分子内にエチレンオキサイド及びプロピレ  
ンオキサイド基を有する乳化剤を1種以上用いるのが好ま  
しい。更に好ましくは、アニオン性乳化剤として前記  
(1)の化合物を、ノニオン性乳化剤として前記(1  
0)又は(11)の化合物を1種以上用いるのが望まし  
い。また、これらの乳化剤は不飽和単量体に対し0.5  
~15重量%、好ましくは1~10重量%の範囲で用い  
るのがよい。

【0028】重合開始剤としては、例えば過酸化水素単  
独又は過酸化水素と酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸  
などのカルボン酸との組合せや、過酸化水素とシュウ  
酸、スルフィン酸及びこれらの塩類又はオキシアルデヒ  
ド類、水溶性鉄塩などとの組合せ、更には過硫酸塩、過  
炭酸塩、過硼酸塩類などの過酸化物及び2, 2'-アゾ  
ビス(2-アミノジプロパン)とその塩、2, 2'-ア  
ゾビス(N, N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)  
とその塩、4, 4'-アゾビス(4-ジアノ吉草酸)と  
その塩等の水溶性アゾ系開始剤が使用可能である。本発  
明で用いるアクリル系水分散性樹脂の調製には、上記水  
溶性アゾ系開始剤を不飽和単量体混合物の0.1~3重  
量%用いることが好ましい。

【0029】本発明で用いるアクリル系分散性樹脂は、  
上記不飽和単量体、乳化剤、重合開始剤を用い、下記の  
一般的な乳化重合法により調製することができる。即  
ち、水相に乳化剤を溶解し、コア部不飽和単量体の一部

を可溶化させた後、重合開始剤を入れ、次いでコア部不  
飽和単量体、シェル部不飽和単量体の順にそのまま滴下  
するモノマー滴下法あるいは乳化剤、水の一部と、不飽  
和単量体を予め混合乳化して滴下するブレ乳化法により  
乳化重合を行なう方法のいずれでも調製できるが、乳化  
重合の欠点である重合釜あるいは攪拌羽根等への重合物  
の付着量を低減するにはブレ乳化法の使用がより好まし  
い。特に、コア・シェル型異層化構造を有するアクリル  
系水分散性樹脂を製造する際の留意点は、コア部の重合  
とシェル部の重合がブロック型の結合となる点であり、  
従って、コア部の重合終了後、数分から数時間の熟成を  
行なうことが好ましい。本発明で用いるアクリル系水分  
散性樹脂は、固形分40重量%時の粘度が10~1000cp(ブル  
ックフィールド型粘度計)であって、作業性が良好であ  
り、また低粘度のものでは固形分を50%以上含有させ  
ることも可能である。

【0030】また、本発明で用いるこれらのアクリル系  
水分散性樹脂は、その平均粒子径を2000nm未満、好まし  
くは500nm以下、更に好ましくは200nm以下にしておく  
ことが望ましい。2000nm超過であると、石材硬化体とし  
たときの強度、耐水性、耐久性、の改善効果が不充分で  
ある場合が多くなる。

【0031】本発明の石材組成物で用いるアクリル系水  
分散性樹脂は、前記のように乳化重合によって容易に得  
られるが、得られたエマルジョンの形態で組成物中に配  
合することができる。この場合の該樹脂の使用量は、固  
形分として1~30重量%、好ましくは2~15重量%  
である。1重量%未満では、得られる硬化体の光沢性、  
耐水性及び耐薬品性が悪くなる。逆に、30重量%を越  
えると、曲げ強度及び圧縮強度が低下する。

【0032】また、本発明では、硬化体の強度を高める  
ために細骨材を使用することも可能である。細骨材とし  
ては、砂(陸砂、海砂)、珪砂、砂利、雲母、天然石粉  
末、ガラス粉末等が使用できる。細骨材は0~50重量  
%、好ましくは10~30重量%使用するのがよい。ま  
た、50重量%を越え、逆に硬化体の強度が弱くなる。

【0033】本発明では、更に顔料を使用することも可  
能である。顔料としては、各種天然顔料、無機顔料、有

機顔料が使用できる。顔料は0～5重量%、好ましくは5～20重量%使用するのがよい。また、50重量%を越えるとコスト的に不利になる。

【0034】また、本発明においては、流動性の向上、更には耐久性を一層向上させるために、スルホン酸基含有ポリマーやカルボキシル基含有ポリマーを水硬性無機質材料とアクリル系水分散性樹脂エマルジョンとの配合混練時に配合しておくことが望ましい。この場合、上記ポリマーは、上記樹脂エマルジョンに予め配合しておいてもよい。このようなスルホン酸基含有ポリマーとしては、例えば、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、スルホン化メラミン樹脂、ポリスチレンスルホン酸塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と(メタ)アクリル酸(エステル)との共重合体等が挙げられる。また、カルボキシル基含有ポリマーとしては、ポリアクリル酸(塩)、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体等が挙げられる。これらの中でも、特にポリスチレンスルホン酸塩が優れている。これらの塩の対イオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アミン、アルカノールアミン等が挙げられる。特に好ましい対イオンは、アミン、アルカノールアミンであり、これらは、スルホン酸に対して、当量比以上、3倍比以下使用するのが好ましい。このポリスチレンスルホン酸塩の分子量は3,000から10万が好ましい。より好ましくは5,000～50,000である。このポリスチレンスルホン酸塩の配合量は対セメントは0.01重量%から4.0重量%が好ましく、より好ましくは0.1重量%から2.0重量%である。0.01重量%未満では、流動性及び減水効果(配合する水量を減少し得る効果)の点で好ましくなく、4.0重量%を越えると、遊離水のブリードアウトが起り、流動性が向上せず、更には耐水性をはじめ硬化体性能に劣るので好ましくない。

【0035】本発明においては、シリカ質混和材と水硬性無機材料との結合性を高めるために、界面活性剤を使用することが好ましい。該界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩(アルキル基の炭素数12～18)、アルキル( $C_{12} \sim C_{18}$ )硫酸エステル塩、アルキルフェニル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸エステル塩、ジアルキル( $C_8 \sim C_{18}$ )スルホコハク酸エステル塩、アルキル( $C_8 \sim C_{18}$ )スルホコハク酸モノアミド、ポリオキシエチレン( $EO:P=1 \sim 50$ )ノニルフェニルエーテル、 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸アルキロールアミド、ポリオキシエチレン( $EO:P=1 \sim 50$ )アルキルアミン、ポリオキシエチレン( $EO:P=2 \sim 100$ )アルキルジアミン、脂肪酸アミド、ジアルキル( $C_{12} \sim C_{18}$ )ジメチル4級アンモニウムクロライド、モノアルキル( $C_{12} \sim C_{18}$ )トリメチル4級アンモニウムクロライド、アルキルアミン塩等が挙げられる。

【0036】また、本発明においては、更に慣用の添加剤、例えば空気連行剤、保水剤、消泡剤、アルカリ剤等を添加することができる。この場合、空気連行剤としては、リグニンスルホン酸ソーダ、樹脂酸ナトリウム、アルキルアリールスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩などがある。

【0037】また、保水剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、グリオキザール付加ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどが好んで用いられるが、メチルアルコール、ポリビニルアルコール等の保水性を有する成分を添加することもできる。また、消泡剤としてはシリコーン系界面活性剤が一般的であり、アルカリ剤としては消石灰、生石灰等が用いられる。更に、必要に応じ、木繊維、麻繊維、PAN繊維等の有機繊維を添加することもできるし、また過酸化水素水などの発泡剤を加えることもできる。

【0038】更に本発明において、鉄筋入り硬化体の耐久性を一層向上させるには、防錆剤の併用が有効である。併用可能な防錆剤としては、亜硝酸塩、クロム酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、有機リン酸塩、アミン類、アルキルフェノール類、メルカプタン類、ニトロ化合物などがあるが、アクリル系水分散性樹脂エマルジョンと有機リン酸塩系防錆剤、更に望ましくは1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸塩等の1-ヒドロキシアルカン-1,1-ジホスホン酸塩とを併用することにより、市販品の亜硝酸塩に比べ低濃度で著しい耐久性向上効果が得られる。

【0039】また、本発明においては、必要に応じて、ノニオン性、アニオン性の高分子物質、キレート剤、防腐剤、pH調整剤、可塑剤、早強剤、遅硬剤、導電(帯電防止)剤、躯体材(白土類)ならびに強化剤を補助添加成分として用いてもよい。

【0040】なお、本発明の石材組成物は、水硬性無機材料、シリカ質混和材及びアクリル系水分散性樹脂エマルジョン並びに必要に応じ細骨材及び顔料その他任意添加成分を、任意の方法により混合することによって得られる。

【0041】本発明の石材組成物から硬化体を得るには、石材組成物濃度が15～60重量%になるように水を添加してスラリーを製造し、得られた混合物を適当な金型に流し込んで成型することによって製造される。この場合、適当な金型としては、例えば横幅30～100cm、縦幅30～100cm、厚み1～5cmのものが用いられる。金型表面は、光沢を出すため、ポリスチレン樹脂、テフロン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等を樹脂コーティングしてもよいし、またガラスライニング等で処理したものであってもよい。また、離型剤を金型に薄く均一に塗布することも有効である。この

場合、離型剤としては、シリコーン系離型剤、テフロン系離型剤、脂肪酸、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等が挙げられる。

【0042】石材の硬化体を得るに当っては、前記スラリーを充分攪拌後、金型中に流し込み養生させる。養生は常圧下のみではなく、金型にふたを取付け加圧して行なってもよいし、密閉形の金型を用いて減圧下に行なうこともできる。また、養生は常温下でも、あるいはスチーム加熱下でもかまわない。養生温度は5～100℃、好ましくは10～70℃の範囲であり、加圧下で行なう場合は5～180℃が好ましい。養生時間は通常1～240時間の範囲である。

【0043】なお、硬化体の成形方法としては、前記のように金型に石材組成物スラリーを流し込む方法以外に、該スラリーを吹きつけ用ガン中に充填し、板上に吹き付けて養生させることによって薄板状の硬化体を得る方法や、ローラで薄膜状に塗布する方法や、コテ作業による壁塗り、床にセルフレベルリング性により流し込む方法等がある。

【0044】本発明の石材組成物からは表面光沢に優れ、しかも耐薬品性、耐水性、耐候性に優れた硬化体を得られるので、本発明の石材組成物は、人工石材、外装材、床材、壁材、F A板、P C板などとして有用である。

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明する。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

【0046】実施例1～16

J I S R 5 2 0 1 に準じ、セメントモルタル混練機にて、表3～5に示す組成物（セメント、シリカ質混和材、細骨材、顔料）を仕込んで60秒空練りを行なった後、次に水及び表1に示すアクリル系水分散性樹脂（使

用乳化剤は表2に示される）を加え、120秒混練した。そのモルタルを56L×80W×20Hmmの樹脂の容器に10mmの厚さに流し込み3日間養生を行なった。

【0047】できあがった硬化体をSMカラーコンピューター、デジタル変角光度計〔スガ試験機（株）製〕にて、光沢（グロス値）を測定した。その結果を表3～5に示す。耐水性評価は、試験片を水に1週間漬け、その後パネラーが目視判定し、初期と変化がないと、10人中10人が判定すれば〈○〉、10人中5人白色化していると判定すれば、〈×〉とした。耐酸性評価は、試験片をpH=3の硫酸水溶液に1週間漬け、その後パネラーが目視判定し、初期と変化がないと、10人中10人が判定すれば〈○〉、10人中5人白色化していると判定すれば〈×〉とした。

【0048】なお、各組成物は下記のものを使用した。  
ポルトランドセメント：三菱マテリアル（株）製不二セメント

ホワイトセメント：秩父セメント（株）製ホワイトセメント

シリカ質混和材

フライアッシュ：電源開発（株）製電発フライアッシュ（粒径20～30μm）

アルミ鉾滓粉末：アルミ製煉の際副産するアルミ鉾滓を粉末化した微粉末（粒径20～30μm）

高炉スラグ粉末：製鋼の際副産する高炉スラグを急冷した水砕スラグの微粉末（粒径20～100μm）

ライスハスクアッシュ：初がら灰でSiO<sub>2</sub>を主成分とする超微粒子（粒径10～100μm）

砂：茨城県鹿島砂の2.5mmアンダー

顔料：バイエルジャパン（株）製バイフェロクス 黄

【0049】

【表1】アクリル系水分散性樹脂エマルジョン

仕 込 量 (部)									
	No1		No2		No3	No4		No5	
	コア	シェル	コア	シェル	均一	コア	シェル	均一	
模倣エマルジョン									
不飽和単量体組成									
アクリル酸エチル	—	—	—	—	22.5 (15.1)	11.7 (12.9)	4.1 (6.8)	—	
アクリル酸ブチル	79.0 (73.0)	5.0 (18.5)	63.0 (73.1)	40.0 (47.9)	78.9 (53.1)	55.0 (60.4)	22.9 (37.5)	50.0 (34.5)	
メタクリル酸	—	0.6 (3.0)	2.7 (3.1)	0.9 (1.1)	4.1 (2.3)	2.7 (3.0)	1.8 (3.0)	3.8 (2.6)	
メタクリル酸メチル	20.0 (20.0)	19.7 (73.0)	18.0 (20.4)	40 (47.5)	39.1 (25.3)	17.0 (18.7)	28.8 (47.2)	89.2 (61.5)	
トリメチロールプロパペンメタクリレ	1.0 (1.0)	0.5 (1.8)	1.8 (2.1)	0.6 (0.7)	4.0 (2.7)	3.6 (4.0)	3.4 (5.9)	1.0 (0.7)	
2-アクリルアミド-2メチルプロ	—	0.5 (1.8)	0.5 (0.6)	1.0 (1.2)	—	0.5 (0.5)	0.5 (0.8)	0.5 (0.3)	
ペンズルボン酸	—	0.6 (1.8)	0.5 (0.6)	1.0 (1.2)	—	0.5 (0.6)	0.5 (0.8)	0.5 (0.3)	
N-メチロールアクリルアミド	—	0.6 (1.8)	0.5 (0.6)	1.0 (1.2)	—	0.5 (0.6)	0.5 (0.8)	0.5 (0.3)	
合計	100	37	86.5	83.5	148.6	91.0	61.1	146.0	
乳化剤 (水に対する%)	アニオン2	アニオン0.5	アニオン2	アニオン0.5	アニオン2	アニオン2	アニオン2	アニオン1	
増粘剤については別掲 (表2)	非イオン1	非イオン0.3	非イオン1	非イオン1	非イオン2	非イオン1	非イオン1	非イオン1	
ポリマー粒子の平均粒径 (μm)	10	95	80	100	80	65	90	100	

注) ( ) 内はコアないしシェル部での各不飽和単量体の%を示す。

【0050】

【表2】アクリル系水分散性樹脂エマルジョンの乳化剤

乳化剤No.	コ ア	シ エ ル
1	アニオン: ノニルフェノール エチレン (1) オキサイド8モル付加体 硫酸ナトリウム、スルホン酸 ナトリウム 非イオン: ノニルフェノール エチレン (10) オキサイド20モル 付加体	同 左   同 左
2	アニオン: コハク酸ステアリル、 (6) アクリルエステル、スルホン 酸ナトリウム 非イオン: ノニルフェノール エチレン (10) オキサイド20モル付加体	同 左  同 左
3	アニオン: コハク酸ステアリル (7) トリエチレングリコール アクリル酸エステル、 スルホン酸アンモニウム 非イオン: オクチルフェノール エチレン (10) オキサイド15モル付加体	無 し
4	アニオン: ノニルフェノール エチレン (1) オキサイド20モル付加体 硫酸ナトリウム、スルホン 酸ナトリウム 非イオン: ラウリルフェノール エチル (11) オキサイド30モル付加体	アニオン: コハク酸ステアリルメタ (6) クリル酸エステルスルホ ン酸アンモニウム 非イオン: ノニフェノール エチレ ンオキサイド15モル付加 体
5	アニオン: コハク酸ベヘニルエステル、 (7) アクリル酸エステル、スルホン 酸モノエタノールアミン塩 非イオン: ノニルフェノール エチレン (10) オキサイド20モル付加体	無 し

実施例No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
石 材 組 成 (部)	ポルトランドセメント	—	—	20	10	5	—	20	10	10
	ホワイトセメント	20	15	—	10	25	20	—	10	10
	フライアッシュ	10	15	5	20	10	10	10	15	10
	アエン クマ リル ルジ 系ヨ	No. 1	4	8	4	8	8	—	—	—
		No. 2	—	—	—	—	5	5	—	—
		No. 3	—	—	—	—	—	—	10	10
	砂	—	—	5	5	—	—	5	—	5
	顔料	10	5	5	5	—	15	10	10	5
	水	56	57	61	37	52	50	40	50	35
性 能	光沢 (グロス)	81	80	79	80	50	90	80	80	75
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0052】

【表4】

	実施例No..	10	11	12	13	14	15	16
石 材 組 成 (部)	ポルトランドセメント	—	10	10	10	5	5	10
	ホワイトセメント	20	10	10	10	15	15	20
	シ混 り和 力材 質	フライアッシュ	—	—	10	15	10	10
		アミル鉾滓	10	—	—	—	—	—
		高炉スラグ	—	10	—	—	—	—
		ライスハスクアッシュ	—	—	10	—	—	—
	アエン クマ リル ルジ 系ヨ	No. 1	10	10	10	—	—	—
性能		No. 4	—	—	—	10	10	—
		No. 5	—	—	—	—	10	10
	砂	—	—	—	—	—	—	—
	顔料	5	5	5	10	10	10	5
	水	50	50	50	50	40	50	40
性能	光沢 (グロス)	90	82	82	85	81	86	80
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○
	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○

【0053】

\* \* 【表5】

	比較例No.	1	2	3
石 材 組 成 (部)	ポルトランドセメント	—	20	大 理 石
	ホワイトセメント	20	—	
	フライアッシュ	—	10	
	アクリル系エマルジョン	—	—	
	砂	—	20	
	顔料	10	—	
	水	50	50	
性能	光沢 (グロス)	20	10	75
	耐水性	×	×	×
	耐酸性	×	×	×

【0054】

50 【発明の効果】実施例及び比較例からも明らかなよう

に、本発明の石材組成物は、アクリル系水分散性樹脂が水硬性無機材料及びシリカ質混和材の分散性を向上し、しかもアクリル系水分散性樹脂が本発明組成物から得ら\*

\*れる硬化体の表面を緻密に平滑にするので、本発明組成物によると、表面光沢に優れ、もちろん耐薬品性、耐水性、耐候性に優れた硬化体を得られる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>1</sup>  
C 0 4 B 14:02)

識別記号 庁内整理番号  
A 2102-4G

F I

技術表示箇所

(72)発明者 森田 浩

千葉県千葉市高洲3丁目5番4-801号